

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 75 09243

(54)

Produits de revêtement thermodurcissables, en dispersion.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). C 09 D 3/48.

(22)

Date de dépôt 25 mars 1975, à 14 h 45 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le
26 mars 1974, n. P 24 14 427.2 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 43 du 24-10-1975.

(71)

Déposant : Société dite : CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT.
Société par actions, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Casanova et Akerman.

La présente invention se rapporte à un produit de revêtement thermodurcissable sous forme de dispersion. Ce produit, après application sur un support et durcissement, donne des revêtements protecteurs homogènes, lisses, élastiques et résistants et cependant très durs.

Pour l'application de revêtements protecteurs durables sur des objets utilitaires, des éléments de construction et des supports analogues, on utilise déjà des résines synthétiques filmogènes formant des revêtements après durcissement, qu'on applique à l'état de dispersion sur la surface à protéger. Cette technique est exploitée en particulier dans le cas de résines de polymérisation, car la viscosité de la phase continue de la dispersion est pratiquement indépendante du poids moléculaire de la phase discontinue (interne), ce qui permet d'appliquer sur les surfaces à protéger des résines polymères à haut poids moléculaire, à des viscosités suffisamment basses.

Comme telles dispersions, à côté des dispersions aqueuses, on connaît des organosols et des plastisols. Lorsque la résine, en particulier la résine vinylique, par exemple le chlorure de polyvinyle, est en suspension dans un milieu liquide qui contient un solvant organique volatil, la dispersion est appelée "organosol" (cf. par exemple Charles R. Martens, "Technologie of Paints, Varnishes and Lacquers", Reinhold Book Corp. (1968), 165-170). Si, par contre, le milieu liquide consiste uniquement en plastifiants non volatils, on appelle ces dispersions de résines "plastisols" (Charles R. Martens loc.cit., 171).

Les organosols et les plastisols peuvent être appliqués sur les surfaces à protéger par des techniques variées, par exemple au pistolet, à la racle ou au rouleau. Pour la formation du revêtement protecteur, il faut ensuite chauffer à haute température. Les revêtements obtenus dans ces conditions possèdent de bonnes propriétés et en particulier ils sont très élastiques et ont une bonne résistance aux agents chimiques. Par contre, ils ne sont pas aussi durs que les revêtements de peintures cuits au four (peintures laquées) et, par suite, ne peuvent être utilisés dans certains domaines, par exemple pour la peinture d'automobiles.

La présente invention a pour objet des produits de revêtement durcissant à chaud, à l'état de dispersion, qui, après application sur un support et durcissement, donnent des revêtements excellents, homogènes, lisses, élastiques et résistants et cependant très durs.

Les produits de revêtement thermodurcissables selon l'invention se caractérisent en ce qu'ils comprennent, à l'état dispersé dans une phase liquide constituée d'un mélange de méthylolamino-triazines étherifiées présentant statistiquement les caractéristiques ci-après :

- a) taux de méthylolation d'au moins 50 %,
- b) taux d'éthérification des groupes méthylols d'au moins 70 %,
- c) groupes étherifiants consistant pour 20 à 80 moles % en radicaux alkyles en C_1-C_2 et pour 80 à 20 moles % en radicaux alcoxyéthyles dont la partie alcoxy est en C_1-C_4 , un mélange résineux, solide au-dessous de 50 à 60°C, lui-même constitué :

A. pour 30 à 45 % en poids, par un polyester ayant un poids moléculaire moyen de 500 à 6.000, de préférence de 1.200 à 2.500, un indice d'acide inférieur à 20, de préférence de 1 à 5, un indice d'OH de 400 à 800, de préférence de 600 à 700, et une température de ramollissement de 80 à 150°C, ce polyester ayant été préparé à partir :

I. d'un mélange de 90 à 10 moles % d'acide isophthalique ou d'esters de cet acide et de 10 à 90 moles % d'acide téréphthalique ou d'esters de cet acide et

II. d'un mélange de 70 à 100 moles % d'un ou plusieurs polyols aliphatiques saturés contenant de 4 à 6 groupes OH avec 30 à 0 moles % d'un ou plusieurs glycols saturés aliphatiques dont les groupes hydroxyle sont séparés par au moins 3 atomes de carbone,

B. pour 55 à 70 % en poids, par un di- ou un polyisocyanate dont les groupes isocyanato sont bloqués en totalité ou en partie par un lactame éliminable à la chaleur, et

C. pour une proportion allant jusqu'à 2 % en poids, par un accélérateur.

De préférence, au moins 50 % des groupes isocyanato du di- ou poly-isocyanate sont bloqués par un lactame, 5 le lactame préféré étant l'épsilon-caprolactame.

Le polyester utilisé comme composant A du mélange résineux peut être préparé de manière connue en soi par estérification des matières de départ ou, si l'on utilise des esters iso- et téréphtaliques, par transestérification. 10 Les réactifs sont normalement chauffés à une température de 220 à 240°C, à laquelle distille l'eau formée par l'estérification ou l'alcool formé par la transestérification. Pour éliminer ces produits de réaction volatils on peut appliquer par exemple un vide de 200 à 600 torrs ou balayer l'appareil 15 par un courant de gaz inerte, par exemple d'azote.

On peut utiliser, à la place des acides iso- et téréphtaliques, leurs esters transestérifiables dans les conditions de la préparation du polyester par les polyols aliphatiques saturés contenant de 4 à 6 groupes OH ou par le 20 glycol aliphatique dont les groupes hydroxyle sont séparés par au moins trois atomes de carbone. Ces esters transestérifiables sont en particulier les isophtalates et téréphtalates d'alcools en C₁-C₄, entre autres l'iso- et le téréphtalate de diméthyle, l'iso- et le téréphtalate de diéthyle, l'iso- 25 et le téréphtalate de di-(n-propyle), et l'iso- et le téréphtalate de di-(isobutyle).

On peut également transestérifier des polyesters de l'acide isophtalique ou de l'acide téréphtalique, par exemple un téréphtalate de polyéthylène-glycol qui peut 30 être, entre autres, sous forme de déchets.

On poursuit l'estérification ou la transestérification jusqu'à obtention d'un polyester ayant les propriétés voulues ; normalement, il faut des durées de réaction de 20 à 30 heures. On peut également faciliter l'estérifi- 35 cation ou la transestérification par des catalyseurs appropriés. Pour l'estérification, des acides par exemple comme l'acide phosphoreux et des acides analogues donnent satisfaction. Pour la transestérification, on peut obtenir de bons résultats avec l'acétate de zinc, de manganèse ou de calcium

ou encore avec des esters titaniques, entre autres. Les catalyseurs d'estérification et de transestérification peuvent être utilisés en proportions de 100 à 500 ppm par rapport à la résine solide.

- 5 En dehors du mélange d'acides iso- et téréphtalique ou de leurs esters, les matières de départ nécessaires à la préparation des polyesters sont des polyols aliphatiques saturés contenant de 4 à 6 groupes OH et, éventuellement, des glycols aliphatiques dont les groupes hydroxyle sont
- 10 séparés par au moins 3 atomes de carbone. Parmi les polyols aliphatiques ayant de 4 à 6 groupes OH, on citera par exemple le sorbitol, le pentaérythritol et le dipentaérythritol et parmi les glycols aliphatiques saturés dont les groupes hydroxyle sont séparés par au moins 3 atomes de carbone, on
- 15 peut citer par exemple le 1,3-, le 1,4-, le 1,5- et le 1,6-hexane diol, le 1,3- et le 1,4-butane diol, le 1,3- et le 1,5-pentane diol et le 1,3-propane diol.

On choisit cependant de préférence le pentaérythritol et, le cas échéant, le 1,6-hexane-diol.

- 20 Dans la préparation du polyester, on peut régler la température de fusion voulue de celui-ci en choisissant correctement les composants individuels et leurs proportions relatives. Ainsi, par exemple, l'utilisation du dipentaérythritol donne des polyesters à point de fusion particulièrement
- 25 élevé, tandis que le 1,6-hexane diol abaisse le point de fusion mais augmente la flexibilité du produit. D'une manière tout à fait générale on peut dire que, à l'intérieur d'une combinaison de composants carboxyliques et hydroxyliques, lorsque l'indice d'OH augmente, la température de fusion augmente égale-
- 30 ment. La nature et la quantité des matières de départ pour la préparation du polyester peuvent varier dans des limites étendues sans qu'il se manifeste d'incompatibilité avec le composant B.

- 35 On obtient par exemple un polyester apprécié, ayant un poids moléculaire moyen de 1.200 à 1.500, un indice d'acide de 1 à 5 et un indice d'OH de 400 à 800 par estérification d'un mélange d'acide isophtalique et d'acide téréphtalique, en quantités égales, avec un mélange de pentaérythritol et de 1,6-hexane diol, en utilisant les composants hydroxyliques

en excès appropriés.

On sait que les indices d'acide et d'OH s'expriment par le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium consommés dans la détermination titrimétrique de l'indice d'acide et de l'indice d'OH, pour un gramme de polyester. La détermination de l'indice d'acide et de l'indice d'OH constitue une pratique générale pour la caractérisation d'un polyester. On pourra trouver des indications sur les méthodes d'analyse par exemple dans l'ouvrage de Houben-Weyl : Methoden der organischen Chemie, 4ème édition, volume XIV/2 (1963), pages 17-18.

Le composant B du mélange résineux est un di- ou un poly-isocyanate aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique dont les groupes isocyanato sont bloqués en totalité ou en partie par un ou plusieurs lactames. A la place d'un tel di- et/ou poly-isocyanate, on peut aussi utiliser un mélange de di- ou poly-isocyanates bloqués par des lactames.

Les isocyanates qui conviennent pour préparer les di- ou poly-isocyanates bloqués par des lactames sont par exemple le diisocyanate d'hexaméthylène, l'isocyanate de 3-isocyanatométhyl-3,5,5-triméthyl-cyclohexyle, le 4,4'-diisocyanato-dicyclohexylméthane, le 2,4-diisocyanate de méthylcyclohexylène, le diisocyanate de toluylène, le diisocyanate de xylylène, le 4,4'-diisocyanato-diphénylméthane et le polyisocyanate à groupes de biuret, préparé à partir de 3 moles de diisocyanate d'hexaméthylène et d'une mole d'eau. On utilise de préférence le diisocyanate d'hexaméthylène. Les lactames sont par exemple le butyrolactame, la gamma-pyrrolidone, la delta-pipéridone et le 7-oenantholactame, et surtout l'épsilon-caprolactame.

Le di- ou poly-isocyanate bloqué par un lactame est préparé par chauffage en commun des deux composants (le di- ou poly-isocyanate et le lactame) à une température de 100 à 120°C ; en raison du dégagement de chaleur, selon l'importance des quantités mises en oeuvre et le nombre des groupes isocyanato qui réagissent, la température peut monter à 120-180°C. La moitié au moins des groupes isocyanato présents doit être bloquée si l'on veut que le produit de revêtement final ait une bonne fluidité. Après refroidissement à 120°C environ, on ajoute le polyester préparé au

préalable, c'est-à-dire le composant A du mélange résineux ; les groupes isocyanato éventuellement non bloqués réagissent alors avec les groupes hydroxyle du polyester, de sorte qu'après refroidissement le mélange résineux ne contient plus de

5 groupes isocyanato libres.

Le composant C servant d'accélérateur est de préférence ajouté au mélange résineux fondu vers la fin de la préparation, éventuellement avec d'autres additifs tels que des matières de charge, par exemple du sulfate de baryum, 10 de la craie, des pigments comme le bioxyde de titane, le chromate de plomb, le molybdate de plomb, le noir de fumée, des agents conférant aux produits des propriétés thixotropiques, par exemple de la silice colloïdale. Après solidification, le mélange résineux est broyé en particules d'environ 15 50 à 100 microns ; cette opération peut se faire à l'aide de broyeurs et de tamis. Le composant C cependant peut être introduit ultérieurement, dans la préparation de la dispersion à partir du mélange résineux, broyé au préalable à une dimension de particules d'environ 50 à 100 microns, et de la 20 phase liquide.

Le composant C catalyse l'élimination du lactame à chaud et favorise le durcissement correct du revêtement.

Ce composant C peut consister en une ou plusieurs amines tertiaires et/ou un ou plusieurs sels d'amines tertiaires et d'acides organiques et/ou un ou plusieurs sels métalliques et/ou complexes métalliques organophiles.

La N,N'-endo-éthylène-pipérazine constitue par exemple une amine tertiaire appropriée. Parmi les sels 30 métalliques organophiles qui conviennent, on citera par exemple le chlorure de zinc, le chlorure stanneux et l'iso-octanoate d'étain ; les complexes métalliques qui conviennent sont entre autres l'acétylacétonate de fer ou d'étain, le dilaurate d'étain-dibutyle et le glycolate de molybdène. On obtient des 35 revêtements de qualité particulièrement bonne en utilisant le dilaurate d'étain-dibutyle qui constitue par conséquent l'accélérateur préféré.

Conformément à l'invention, on utilise pour la phase liquide un mélange de méthylolamino-triazines éthé-

rifiées présentant statistiquement les caractéristiques suivantes :

- a) taux de méthylolation d'au moins 50 %,
- b) taux d'éthérification des groupes méthylols d'au moins 70 %, 5
- c) groupes étherifiants consistant pour 20 à 80 moles % en radicaux alkyles en C_1-C_2 et pour 80 à 20 moles % en radicaux alcoxyéthyles dont la partie alcoxy est en C_1-C_4 .

10 Des mélanges de ces méthylolamino-triazines étherifiées ont des viscosités propres inférieures d'environ 10 fois à celles de méthylolamino-triazines étherifiées réactives connues et comparables. Les méthylolamino-triazines étherifiées qu'on utilise conformément à l'invention ont une 15 bonne réactivité et d'excellentes propriétés de durcissement et elles donnent des pellicules ayant des propriétés remarquables, par exemple une grande résistance aux contraintes mécaniques et aux agents chimiques, une haute élasticité et un haut brillant.

20 De préférence, on utilise des méthylolamino-triazines étherifiées dans lesquelles l'amino-triazine est la mélamine. Le taux de méthylolation des amino-triazines, de préférence de la mélamine, est d'au moins 50 % et de préférence de plus de 75 %. En d'autres termes, 50 % et de préférence 25 plus de 75 % des atomes d'hydrogène des groupes amino de l'amino-triazine sont remplacés par des groupes méthylols. Ces derniers sont étherifiés dans une proportion d'au moins 70 %, et les groupes étherifiants consistent pour 20 à 80 moles % en radicaux méthyles ou éthyles et pour 80 à 20 moles % en 30 radicaux alcoxyéthyles dont la partie alcoxy peut contenir de 1 à 4 atomes de carbone. Les degrés de méthylolation et d'éthérification et les pourcentages molaires de la composition des groupes étherifiants caractérisent les méthylolamino-triazines étherifiées. Ces valeurs analytiques représentent 35 la moyenne des valeurs individuelles de tous les individus chimiques de composition différente contenus dans les méthylolamino-triazines étherifiées. Parmi les radicaux alcoxyéthyles étherifiants, on citera les radicaux méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, propoxyéthyle, isopropoxyéthyle, n-butoxyéthyle, sec-butoxy-

éthyle, isobutoxyéthyle et tert-butoxyéthyle. On utilise de préférence des produits dans lesquels les radicaux alcoxy-éthyles sont des radicaux méthoxyéthyle, éthoxyéthyle ou butoxyéthyle.

- 5 Pour l'exécution de l'invention, les méthylol-amino-triazines étherifiées dans lesquelles la méthylolamino-triazine est la pentaméthylolamino-triazine ou l'hexaméthylol-mélatrine présentent un intérêt particulier.
- 10 Les méthylolamino-triazines étherifiées for-
mant la phase liquide sont miscibles en totalité ou en partie avec l'eau, bien compatibles avec les hydrocarbures aromati-
ques mais n'ont qu'une compatibilité limitée avec les hydro-
carbures aliphatiques. Cependant, la compatibilité avec les
15 méthylolamino-triazines étherifiées des alcools aliphatiques inférieurs tels que l'éthanol, le propanol, l'isopropanol et de préférence le butanol. Les méthylolamino-triazines étheri-
fiées sont préparées de manière connue en soi, par exemple par
transétherification partielle de méthylolamino-triazines
20 alkylées ou par étherification des méthylolamino-triazines à l'aide d'un mélange des composés hydroxylés correspondants en présence d'acides tels que des acides minéraux (acide nitrique, acide sulfurique, acide phosphorique, etc...). Dans cette
opération, les composés hydroxylés servant à la transétherifi-
25 cation ou à l'étherification sont utilisés en excès ; lorsqu'on a atteint le degré de transétherification ou d'étherification voulu, on neutralise l'acide servant de catalyseur. L'excès de composés hydroxylés peut alors être éliminé par distilla-
tion sous vide, ce qui permet d'abaisser sans difficulté la
30 teneur résiduelle en composés hydroxylés jusqu'à une valeur de 1 à 10 %. Il n'y a pas d'avantage technique à une plus forte diminution qui demanderait par ailleurs des installations industrielles spéciales, par exemple un évaporateur à couche mince sous vide. Le cas échéant, on peut même supprimer en
35 partie la distillation des composés hydroxylés. Les méthylol-amino-triazines sont elles-mêmes préparées par réaction des amino-triazines avec le formaldéhyde. La détermination analy-
tique des propriétés caractéristiques s'effectue sur les pro-
duits séchés sous haut vide, jusqu'à poids constant, de manière

connue en soi. A cet effet, on hydrolyse l'échantillon analytique : par groupe méthylol étherifié ou non étherifié, on forme ainsi une molécule de formaldéhyde et par groupe méthylol étherifié, on forme 1 molécule de l'alcool étherifiant. Les
 5 résultats d'analyse sont exprimés en moles de formaldéhyde et en moles de groupes étherifiants par mole de l'amino-triazine et permettent de calculer facilement les valeurs caractéristiques.

D'une manière générale, le degré de méthylolation M est défini par la relation :

$$M [\%] = \frac{100 f}{2a}$$

dans laquelle a représente le nombre des groupes amino de l'amino-triazine et f le nombre de moles de formaldéhyde trouvé par l'analyse, par mole de l'amino-triazine.

15 Le degré d'étherification E est donné d'une manière générale par la relation :

$$E [\%] = \frac{100 (n + m)}{f}$$

dans laquelle n et m sont les nombres de moles des radicaux alkyles et respectivement alcoxyéthyles étherifiants,
 20 trouvés par l'analyse pour 1 mole d'amino-triazine.

Le produit de revêtement selon l'invention comprend normalement, dans la phase liquide liante, de 2 à 500 % en poids, de préférence de 30 à 250 % en poids, du mélange résineux solide, par rapport au poids de la phase liquide
 25 de la dispersion. Pour préparer cette dernière, on ajoute le mélange résineux, broyé en particules d'environ 50 à 100 microns, à la phase liquide puis on le disperse finement dans cette phase de manière connue en soi. Cette dispersion peut être réalisée à l'aide des appareils usuels de l'industrie des
 30 peintures et vernis, par exemple les machines de trituration, les broyeurs à sable ou à perles, les broyeurs à boulets, les dissolvants ou les broyeurs à frottement.

Comme on l'a déjà indiqué ci-dessus, le composant C, et également les autres additifs : matières de
 35 charge, pigments, agents conférant des propriétés thixotropiques et autres, peuvent aussi être ajoutés au moment où l'on prépare la dispersion, par exemple lorsque ce n'est pas la phase solide mais la phase liquide qui doit être pigmentée.

D'ailleurs, on peut pigmenter à la fois la phase solide dispersée et la phase liquide.

Pour l'application de revêtements protecteurs, on applique la dispersion selon l'invention sur le support.

- 5 Cette application peut être faite pratiquement par toutes les techniques d'application connues pour les produits de revêtement contenant des solvants, c'est-à-dire à la brosse, au rouleau, à la racle ou au pistolet. L'application par pulvérisation peut se faire à chaud ou à froid, avec ou sans air
- 10 comprimé ou par voie électrostatique.

Les techniques d'application par pulvérisation (au pistolet) exigent dans certains cas une très basse viscosité ; dans de tels cas, on peut éventuellement diluer le produit avec de petites quantités de solvants ou de diluants.

- 15 Les solvants qui conviennent sont ceux qui sont capables de dissoudre la phase liquide liante, c'est-à-dire les méthylol-amino-triazines étherifiées, mais non la phase dispersée. On citera par exemple des alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol et le butanol ; dans certains cas même, l'eau
- 20 peut donner satisfaction. En dehors de l'eau, ces solvants peuvent également contenir, le cas échéant, une petite proportion, de préférence moins de 30 % en poids d'hydrocarbures aliphatiques du type des essences minérales comme tiers-solvant. Pour parvenir à une bonne évaporation, on utilise de préfé-
- 25 rence des solvants volatils, c'est-à-dire des solvants qui s'évaporent au maximum 30 fois plus lentement que l'éther éthylique.

- Pour avoir une viscosité satisfaisante pour l'application au pistolet, il suffit d'une quantité relative-
- 30 ment faible de solvant ou de mélange solvant, car le ou les solvants ne sont absorbés que par la phase liquide.

- Un chauffage de la suspension selon l'invention appliquée sur le support forme le revêtement voulu. Les températures de cuisson se situent normalement entre 150 et 250°C,
- 35 de préférence entre 170 et 200°C et les durées sont normalement de 10 à 60 minutes, de préférence de 20 à 40 minutes.

Les produits de revêtement selon l'invention sont des suspensions très fluides qui, après cuisson, donnent des revêtements homogènes dont la surface est remarquablement

lisse et très brillante. Même lorsqu'ils sont très durs, les revêtements restent très élastiques et ont une bonne résistance aux influences climatiques, à la température et aux agents chimiques. Compte tenu de l'état de la technique antérieure, ces propriétés ne pouvaient pas être prévues.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention, sans toutefois la limiter. Dans ces exemples, les indications de parties et de % de matières s'entendent en poids, sauf indication contraire.

Les exemples 1 et 2 décrivent la préparation du liant, c'est-à-dire de la phase liquide, les exemples 3 à 5 décrivent la préparation du polyester et les exemples 6 et 7 la préparation des isocyanates à groupes bloqués par un lactame. Les exemples 8 à 10 décrivent la préparation de la suspension.

EXEMPLE 1 :

On dissout 700 parties d'une hexaméthylol-mélatrine dont les groupes méthylols sont étherifiés à 92 % par des groupes méthyles dans 1520 parties d'éther monométhylque de l'éthylène-glycol et on ajoute, à 32°C, 28 parties d'acide nitrique de densité 1,4. On agite ensuite pendant 35 mn à la température de 35°C, qui s'établit d'elle-même puis on règle à pH 8,5 avec 25 parties environ de lessive de soude à 50°Bé. On évapore la solution sous un vide d'environ 40 torrs à une température de 40 à 100°C puis on filtre le nitrate de sodium qui a précipité. On obtient 960 parties d'un liquide clair et incolore, présentant une viscosité de 190 cPo à 25°C.

A l'analyse, on trouve 5,9 moles de formaldéhyde, 3,1 moles de OCH_3 et 2,8 moles de $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ par mole de mélatrine.

EXEMPLE 2 :

On opère comme dans l'exemple 1 mais on utilise à la place des 1520 parties d'éther monométhylque de l'éthylène-glycol, 1800 parties d'éther monoéthylque de l'éthylène-glycol et on porte la quantité d'acide nitrique mise en oeuvre à 31 parties. Pour la neutralisation de l'acide, on utilise la quantité correspondante de lessive de soude. Après évaporation et filtration, on obtient 1000 parties d'un éther mixte dont la viscosité est de 100 cPo à 25°C.

A l'analyse, on trouve 5,8 moles de formaldéhyde, 3,3 moles de OCH_3 et 2,1 moles de $\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ par mole de méla- mine.

EXEMPLE 3 :

5 Dans un récipient de réaction équipé d'un agi-
tateur, d'un condenseur descendant et d'une tubulure d'intro-
duction de gaz, on fond 626 parties de pentaérythritol et
137 parties de 1,6-hexane diol (le mélange contient donc
79,86 moles % de pentaérythritol et 20,14 moles % de 1,6-hexane
10 diol) puis on introduit, sous balayage par un courant d'azote,
500 parties d'un mélange de 70 moles % d'acide isophtalique
et 30 moles % d'acide téréphtalique et on chauffe le mélange
à 220-240°C sous agitation et sous balayage d'azote. Au bout de
20 heures environ, on obtient une masse fondue limpide,
15 jaunâtre. L'indice d'acide est de 1 à 2 mg KOH/g, l'indice d'OH
de 620 mg KOH/g, le poids moléculaire moyen (déterminé par
cryoscopie) est de 1200 et la température de ramollissement
au bloc Kofler est de 85°C. On refroidit le produit et on le
broie ; il est alors prêt aux transformations ultérieures.

20 EXEMPLE 4 :

Dans un récipient de réaction équipé d'un
agitateur, d'une courte colonne, d'une tubulure d'introduction
de gaz et d'un raccord au vide, on introduit 1252 parties de
pentaérythritol et 272 parties de 1,6-hexane diol qu'on fond
25 (le mélange contient donc 82 moles % de pentaérythritol et
18 moles % de 1,6-hexane diol) puis on introduit 576
parties de téréphtalate de polyéthylène-glycol non
pigmenté. On agite à 220°C sous 500 à 300 torrs jusqu'à dis-
tillation de 184 parties d'éthylène-glycol. On retire ensuite
30 la colonne et on monte directement sur le récipient de réac-
tion un réfrigérant descendant. On ajoute 500 parties d'acide
isophtalique pur (il y a donc 50 moles % d'acide isophtalique
et 50 moles % d'acide téréphtalique qui réagissent) et on
chauffe à 240°C en atmosphère d'azote sous agitation, jusqu'à
35 un indice d'acide de 3 mg KOH/g et un indice d'OH de 634 mg
KOH/g. On refroidit et on broie. L'intervalle de ramollisse-
ment au bloc Kofler est de 85 à 90°C. Le poids moléculaire
moyen, déterminé par cryoscopie, est de 1450.

EXEMPLE 5 :

40 Dans un récipient de réaction identique à

celui de l'exemple 3, on fond 855 g de pentaérythritol et 184 g de 1,6-hexane diol et on ajoute 582 g de téréphtalate de diméthyle et 0,3 g d'acétate de zinc (il y a donc 82,3 moles % de pentaérythritol et 17 moles % de 1,6-hexane-diol).

5 On chauffe ensuite à 230°C sous agitation jusqu'à distillation d'environ 180 parties de méthanol. Pour accélérer la réaction, on peut abaisser la pression à 500-300 torrs. On introduit ensuite 250 parties d'acide isophtalique (il y a réaction de 34 moles % d'acide isophtalique et 66 moles % d'acide téréphtalique) et on continue de distiller sous agitation avec réfrigérant descendant jusqu'à ce que l'indice d'acide du produit soit de 1 mg KOH/g et l'indice d'OH de 650 mg KOH/g. Le cas échéant, il faut porter la température du mélange de réaction à 240°C. On coule le produit sur une plaque métallique et, après refroidissement, on le broie.

10 Le poids moléculaire, déterminé par cryoscopie, est de 1520 à 1540. L'intervalle de ramollissement au bloc Kofler est de 70 à 77°C.

EXEMPLE 6 :

20 Dans un récipient de réaction équipé d'un agitateur, on introduit 37,3 parties d'epsilon-caprolactame et on chauffe à 120°C sous agitation. A la masse fondue on ajoute goutte à goutte 27,7 parties de diisocyanate d'hexaméthylène (rapport molaire 2:1) en veillant à ce que la température interne ne dépasse pas 130°C. On ajoute ensuite 35 parties d'un polyester préparé comme décrit dans les exemples 3 à 5, deux parties de dilaurate d'étain-dibutyle et 35 parties de bioxyde de titane et on poursuit l'agitation pendant 1 heure à 100°C. Au refroidissement, on obtient une

25 masse visqueuse qui se solidifie au bout de quelque temps et qui est broyable. Le diisocyanate d'hexaméthylène peut être remplacé par exemple par des quantités équivalentes de 2,4-diisocyanate de méthyl-cyclohexylène ou de diisocyanate de toluylène.

35 EXEMPLE 7 :

On chauffe, à une température du bain de 100°C, 43,1 parties d'isocyanate de 3-isocyanatométhyl-3,5,5-triméthyl-cyclohexyle avec 21,9 parties d'epsilon-caprolactame

(rapport molaire 1:1). Pendant la réaction, la température interne monte à 130°C. Lorsque la masse fondue est revenue à 100°C, on ajoute 35 parties de l'un des polyesters décrits dans les exemples 3 à 5, 1,8 partie de dilaurate d'étain-dibutyle et 35 parties de bioxyde de titane et on agite pendant 30 mn à 110°C. Après refroidissement, on obtient d'abord une masse visqueuse qui devient broyable au bout de quelque temps.

EXEMPLE 8 :

- 10 On introduit 100 parties de l'éther mixte d'hexaméthylolmélamine décrit à l'exemple 1 dans un appareil équipé d'un agitateur puissant à disques dentés et on ajoute sous agitation, à la vitesse de 700 tours/minute, 350 g du mélange résineux de l'exemple 6 préparé à partir du polyester
- 15 de l'exemple 4, en particules d'environ 50 à 100 microns. Après une bonne dispersion par une agitation d'une demi-heure, on introduit la dispersion dans un broyeur à boulets. Une homogénéisation d'une journée donne le produit prêt à l'application. La dimension des particules de la phase solide dis-
- 20 persée est inférieure à 100 microns. On applique cette dispersion à la racle sur une tôle d'acier, avec une fente de 100 microns de largeur, et on cuit le revêtement pendant 30 mn à 180°C. On obtient une pellicule blanche d'un beau brillant régulier, de 60 à 70 microns d'épaisseur, possédant les pro-
- 25 priétés ci-après :
- | | |
|---|---------------|
| Pénétration Erichsen (DIN 53.156) | 7 mm |
| Essai de quadrillage au peigne (DIN 53.151) | Gt 0 |
| Brillant selon Lange, à 45° | plus de 100 % |
| Essai de choc Gardner | 0,4 kg.m |
| 30 Dureté au pendule (DIN 53.157) | 160 secondes |
| Résistance aux influences climatiques | |
| (appareil "Weather-o-meter" à arc au carbone sans filtre, cycle 17-3) : | |
| Diminution de la brillance, au bout de 500 heures, à .. | 92 % |
| 35 Essai au xylène selon Ford | résiste. |

EXEMPLE 9 :

On prépare un mélange homogène à l'état fondu, à 120°C, de 65 parties de diisocyanate d'hexaméthylène dont les

groupes isocyanato sont entièrement bloqués par de l'épsilon-caprolactame, avec 35 parties du polyester de l'exemple 4 et on ajoute 2 parties de dilaurate d'étain-dibutyle. Après 1 heure environ d'agitation, on refroidit et après solidification, on broie à une dimension de particules de 50 à 100 microns. On introduit 400 parties du produit obtenu, sous agitation, dans un appareil équipé d'un agitateur puissant à disques dentés, dans 100 parties de l'éther mixte d'hexaméthylol-méla mine de l'exemple 1 puis on broie pendant 1 journée au broyeur à boulets. La dispersion finale (dans laquelle la dimension de particules du mélange résineux dispersé est inférieure à 100 microns) est réglée par 30 parties environ de butanol à une durée d'écoulement de 30 secondes (4, DIN 53.211, 20°C) et appliquée au pistolet sur une tôle d'acier. Le revêtement est ensuite cuit pendant 30 mn à 180°C. On obtient un revêtement de vernis clair d'environ 25 microns d'épaisseur à sec, possédant les propriétés ci-après :

Dureté au pendule (DIN 53.157)	172 secondes
Pénétration Erichsen (DIN 53.156)	10 mm
20 Essai de quadrillage au peigne (DIN 53.151)	Gt 0
Essai de choc Gardner	plus de 0,9 kg.m
Essai au xylène selon Ford	résiste

La pellicule est parfaitement homogène et très brillante.

EXEMPLE 10 :

25 On empâte 100 parties de l'éther mixte d'hexaméthylol-méla mine de l'exemple 2 avec 50 parties de bioxyde de titane du type rutil et 2 parties d'un agent thixotropique du commerce vendu sous la marque Thixseal 435 par la firme LEHMANN, VOSS et Co., Hambourg, et on broie sur un broyeur à 30 trois cylindres. La pâte broyée est placée dans un appareil équipé d'un agitateur à disques dentés et additionnée, à la vitesse de 700 tours/minute, de 200 parties d'un mélange résineux broyé en particules de 50 à 100 microns. Ce mélange résineux a été préparé à partir d'une masse fondue de 130 parties de diisocyanate d'hexaméthylène entièrement bloqué par 35 de l'épsilon-caprolactame, 70 parties du polyester de l'exemple 3 et 4 parties de dilaurate d'étain-dibutyle, par le mode opératoire de l'exemple 6. Après broyage au broyeur à boulets pendant une journée, la dispersion est homogène (la dimension

des particules du mélange résineux dispersé est inférieure à 70 microns) ; on l'applique à l'aide d'un appareil de pulvérisation fonctionnant sans air comprimé sur une tôle d'acier et on cuit pendant 30 mn à 180°C. On obtient une pellicule

5 dure et élastique, sans coulures sur la surface verticale, dont l'épaisseur à sec est de 40 microns et qui possède les propriétés ci-après :

	Dureté au pendule (DIN 53.157)	178 secondes
	Pénétration Erichsen (DIN 53.156)	7,2 mm
10	Essai de quadrillage au peigne (DIN 53.151)	Gt 0
	Essai de choc Gardner	0,4 kg.m
	Essai au xylène selon Ford	résiste
	Degré de brillant selon Lange, 45°	62 %.

EXEMPLE 11 :

15 Dans un récipient de réaction équipé d'un agitateur, on introduit 37,3 parties d'epsilon-caprolactame et on chauffe à 120°C sous agitation. A la masse fondue on ajoute goutte à goutte 27,7 parties de diisocyanate d'hexaméthylène (rapport molaire 2:1) en veillant à ce que la température in-

20 terne ne dépasse pas 130°C. On ajoute ensuite 35 parties du polyester préparé dans l'exemple 3, 2 parties de dilaurate d'étain-dibutyle et 100 parties de bioxyde de titane du type rutile, à 100°C et on agite énergiquement pendant 2 heures. On poursuit l'agitation en refroidissant jusqu'à 70°C et on

25 coule la masse visqueuse sur une plaque métallique où elle se solidifie. On la broie en particules inférieures à 100 microns. Pour la phase liquide, on prépare un mélange de 100 parties de l'éther mixte d'hexaméthylol-mélatamine de l'exemple 1, 50 parties de bioxyde de titane du type rutile et 5 parties

30 de silice pyrogène à l'état de fine division, par exemple le produit du commerce AEROSIL 200 de la firme DEGUSSA. On broie cette pâte sur un broyeur à trois cylindres jusqu'à un degré de finesse inférieur à 5 microns puis on y disperse la phase solide préparée ci-dessus et broyée à un degré de finesse

35 inférieur à 100 microns, dans un malaxeur. La suspension est appliquée sur une tôle d'acier à l'aide d'un cylindre à peinture et elle est cuite pendant 30 mn à 180°C. On obtient un revêtement blanc satiné présentant une très bonne résistance aux influences climatiques. Pour un liant appliqué sans

solvant, ce revêtement a des propriétés surprenantes :

Dureté au pendule (DIN 53.157)	192 secondes
Pénétration Erichsen (DIN 53.156)	6,4 mm
Résistance au choc Gardner	0,3 kg.m
5 Essai de quadrillage au peigne (DIN 53.151)	0
Degré de brillance selon Lange, 45°	35 %
Essai au xylène selon Ford	résiste

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Produit de revêtement thermodurcissable sous forme de dispersion, caractérisé en ce qu'il comprend, à l'état dispersé dans une phase liquide constituée d'un mélange de méthylolamino-triazines étherifiées présentant statistiquement les caractéristiques ci-après :

- a) taux de méthylolation d'au moins 50 %,
- b) taux d'éthérification des groupes méthylols d'au moins 70 %,
- 10 c) groupes étherifiants consistant pour 20 à 80 moles % en radicaux alkyles en C_1-C_2 et pour 80 à 20 moles % en radicaux alcoxyéthyles dont la partie alcoxy est en C_1-C_4 , un mélange résineux, solide au-dessous de 50 à 60°C, lui-même constitué :
 - 15 A. pour 30 à 45 % en poids, par un polyester ayant un poids moléculaire moyen de 500 à 6000, un indice d'acide inférieur à 20, un indice d'OH de 400 à 800 et une température de ramollissement de 80 à 150°C, ce polyester ayant été préparé à partir :
 - 20 I. d'un mélange de 90 à 10 moles % d'acide isophtalique ou d'esters de cet acide et de 10 à 90 moles % d'acide téréphtalique ou d'esters de cet acide et
 - II. d'un mélange de 70 à 100 moles % d'un ou plusieurs polyols aliphatiques saturés contenant de 4 à 6
 - 25 groupes OH avec 30 à 0 moles % d'un ou plusieurs glycols saturés aliphatiques dont les groupes hydroxyle sont séparés par au moins 3 atomes de carbone,
 - 30 B. pour 55 à 70 % en poids, par un di- ou un poly-isocyanate dont les groupes isocyanato sont bloqués en totalité ou en partie par un lactame éliminable à la chaleur, et
 - C. pour une proportion allant jusqu'à 2 % en poids, par un accélérateur.

35 2.- Produit de revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyester a un poids moléculaire

compris entre 1200 et 2500.

3.- Produit de revêtement selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polyester a un indice d'acide de 1 à 5.

5 4.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polyester a un indice d'CH de 600 à 700.

10 5.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que 50 % au moins des groupes isocyanato du di- ou du poly-isocyanate sont bloqués par un lactame.

15 6.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les groupes isocyanato du di- ou poly-isocyanate sont bloqués par l'épsilon-caprolactame.

7.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, pour la préparation du polyester, on a utilisé comme polyol le pentaérythritol.

20 8.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, pour la préparation du polyester, on a utilisé comme glycol le 1,6-hexane diol.

25 9.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il contient comme di- ou poly-isocyanate bloqué par un lactame du diisocyanate d'hexaméthylène, du 2,4-diisocyanate de méthylcyclohexylène, du diisocyanate de toluylène ou de l'isocyanate de 3-isocyanato-méthyl-3,5,5-triméthyl-cyclohexyle bloqués
30 par un lactame.

10.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la phase liquide contient en suspension de 2 à 500 % en poids du mélange résineux.

35 11.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la phase liquide contient en suspension de 30 à 250 % en poids du mélange résineux.

12.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les particules de résine en suspension ont une dimension de 50 à 100 microns.

5 13.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la phase liquide consiste en méthylol-mélamines étherifiées.

10 14.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la phase liquide consiste en hexaméthylol-mélamines étherifiées.

15 15.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la phase liquide consiste en pentaméthylol-mélamines étherifiées.

16.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le degré de méthylolation de la phase liquide est d'au moins 75 %.

17.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la phase dispersée est pigmentée.

20 18.- Produit de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que la phase liquide est pigmentée.

THIS PAGE BLANK (USPTO)